



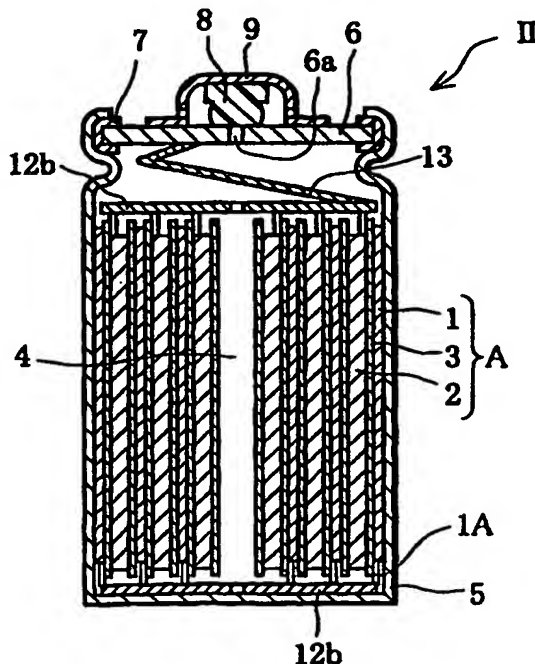
(51) 国際特許分類6 H01M 4/62, 4/24, 4/38, 10/28	A1	(11) 国際公開番号 WO99/65095 (43) 国際公開日 1999年12月16日(16.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02998 (22) 国際出願日 1999年6月4日(04.06.99) (30) 優先権データ 特願平10/158894 1998年6月8日(08.06.98) JP 特願平10/196325 1998年7月10日(10.07.98) JP 特願平10/199010 1998年7月14日(14.07.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東芝電池株式会社 (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.)(JP/JP) 〒140-0004 東京都品川区南品川3丁目4番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 原田和彦(HARADA, Kazuhiko)(JP/JP) 田口幸治(TAGUCHI, Kouji)(JP/JP) 鈴木秀治(SUZUKI, Hideharu)(JP/JP) 〒140-0004 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 長門侃二, 外(NAGATO, Kanji et al.) 〒105-0004 東京都港区新橋5丁目8番1号 SKKビル5階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: NICKEL-HYDROGEN SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 ニッケル・水素二次電池

(57) Abstract

A nickel-hydrogen secondary cell in which an assembly of electrodes having a structure formed by alternately stacking or winding, through a separator, a positive plate comprising a current collecting sheet and a positive plate mix mainly containing a nickel compound and carried on the current collecting sheet and a negative plate comprising a hydrogen storage alloy as a main component, a current collecting sheet and a negative plate mix containing a binder and a conductive material and carried on the current collecting sheet is housed in a cell can together with an electrolyte, and an opening of the cell can is sealed with a sealing plate having positive plate terminal, and the binder contains at least carboxy-modified styrene-butadiene copolymer latex, the conductive material contains metallic flakes or metallic short fibers, and an edge of the negative plate current collecting sheet is electrically connected to the cell can through a current collecting plate welded to the edge.



(57)要約

ニッケル化合物を主体とする正極合剤が集電体シートに担持されている正極と、水素吸蔵合金を主体とし、かつ結着剤と導電材を含有する負極合剤が集電体シートに担持されている負極とを、セパレータを介して交互に積層または巻回してなる構造の電極群が電池缶の中に電解液と一緒に収容され、前記電極缶の開口部は正極端子を備えた封口板で密閉されている、そして、

前記結着材には少なくともカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスが含まれ、かつ前記導電材には金属フレークまたは金属短繊維が含まれており、負極の集電体シートの端部が、そこに溶接して配設された集電板を介して電池缶と電氣的に導通しているニッケル・水素二次電池。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

ニッケル・水素二次電池

技 術 分 野

- 5 本発明はニッケル・水素二次電池に関し、更に詳しくは、電池の内部抵抗が低く、従来のニッケル・水素二次電池に比べると大電流放電が可能でかつそのサイクル寿命特性も優れ、また急速充電時においても電池の内圧上昇を抑制することができ、更には常温下はもち論のこと低温下においても大電流を取出すことができるニッケル・水素二次電池に関する。

10

背 景 技 術

各種の電動工具や電動補助付き自転車、また最近開発が進められている電気自動車などの駆動電源としては、充放電が可能でかつ携帯可能という点で各種の二次電池が使用されている。

- 15 上記用途に適合する二次電池には、大電流放電が可能であるという特性が必要事項とされ、従来からは、ニッケル・カドミウム二次電池を採用するケースが多い。これはつぎのような理由による。

すなわち、ニッケル・カドミウム二次電池は、その内部抵抗が低く、時間率当たりの放電電流（放電率）は大きく、また過充・過放電した場合であっても電池

20 特性の劣化を起こしにくいという特性を備えているからである。

一方、ノート型パソコンや携帯電話などの小型電子機器の駆動電源としては、前記したニッケル・カドミウム二次電池よりもニッケル・水素二次電池が広く使用されている。これはつぎの理由による。

- すなわち、ニッケル・水素二次電池は、同一サイズのニッケル・カドミウム二
- 25 次電池に比べると、その内部抵抗が高く、放電率も小さいとはいえ、その放電容量は1.5～2倍と大きいので、形状が小型であっても、微小電流で駆動可能な電子機器を長時間に亘って駆動せしめることができるからである。

このニッケル・水素二次電池には円筒形のものと同角形のものがあるが、円筒形のものについて、その概略を以下に説明する。

最初に、正極と負極の製造について説明する。

5 正極の製造に際しては、活物質である水酸化ニッケルのようなニッケル化合物の粉末とPTFEのような結着剤と例えばコバルト酸化物やコバルト水酸化物のようなコバルト化合物の導電材と水とを混練して正極合剤のペーストを調製する。

10 ついで、このペーストの所定量を、例えば3次元網状構造を有するスポンジ状の金属多孔体シートや金属繊維マットなどの耐アルカリ性の金属多孔構造体シート（集電体シート）に充填したのち、乾燥、必要に応じては加圧成形、裁断などを行って、所定の厚みと所定の平面形状を有するシート状の正極にする。したがって、得られた正極は、集電体シートの内部空隙部と表面に、乾燥した正極合剤が担持された状態になっている。そして、正極の上端部には、小片形状をした例えばニッケル製のタブ端子が取り付けられる。

15 一方、負極の製造に際しては、まず、水素吸蔵合金の粉末を主体とし、更にはカルボキシメチルセルロースのような増粘剤や炭素粉末のような導電材が配合されている負極合剤のペーストを調製する。

20 ついで、このペーストの所定量を、所定の開口率を有する例えばニッケルパンチングシート（集電体シート）に塗着、乾燥したのち、圧延処理、裁断などを行って、所定の厚みと所定の平面形状を有するシート状の負極にする。したがって、得られた負極は、乾燥した負極合剤が集電体シートの開口部と表面に担持された状態になっている。

そして、この負極の場合、正極の場合と同じように、端部にタブ端子を取り付けることもある。

このようにして製造された正極と負極を用いて、次に、電極群が製造される。

25 第1図で示したように、まず、集電体シート（ニッケルパンチングシート）に負極合剤が担持されている負極1と、集電体シート（ニッケル発泡体シート）に正極合剤が担持され、また一方の端部にタブ端子2cが取り付けられている正極

2の間に、保液性と電気絶縁性を備えた例えばポリオレフィン不織布のようなセパレータ3を挟んでシート積層体にする。

そして、このシート積層体の正極2に巻き芯を配置したのち、負極1が外側となるように巻回して渦巻形状をした所定外径の電極群を製造する。

- 5 したがって、電極群Aの断面構造は、第2図で示したように、負極1と正極2がセパレータを介して交互に積層されて成る積層構造になっていて、その中心部に巻き芯を脱抜したのちに残る空孔4が形成され、また上端部にはタブ端子2cが突出している。

- 10 そして、この電極群が所定内径の電池缶の中に挿入され、かつ所定のアルカリ電解液が注液され、正極端子を備えた封口板で電池缶の上部開口が密閉される。このとき、電極群の負極1は電池缶の内壁と接触するので電池缶は負極端子として機能する。そして、電極群の電池缶への挿入時には正極2のタブ端子2cが封口板に接続される。

- 15 なお、角形電池の電極群の場合は、負極と正極をセパレータを介して複数枚交互に重ね合わせて所定の厚みにしたものが用いられる。したがって、この場合も電極群の断面構造は積層構造になっている。

- 20 ところで、前記したニッケル・カドミウム二次電池は、大電流を取り出すことができるにもかかわらず、電極中のカドミウムが環境に悪影響を及ぼす虞があることから最近では前記した電動工具などの駆動電源としては敬遠されはじめ、無公害で、かつ同一サイズである場合には、ニッケル・カドミウム二次電池よりも高容量なニッケル・水素二次電池と置換することが検討されている。

- 25 その場合、従来から市販されているニッケル・水素二次電池は、1時間率の1～3倍程度の放電時においてはじめて公称容量に相当する容量を得ることができる。しかも、そのことは常温下における挙動であって、例えば-10℃以下の低温環境下にあつては上記した効果も得られない。例えば、1時間率の5倍を超えるような大電流で放電させると、作動電圧が大幅に低下してしまい、また低温下において使用した場合に作動電圧が著しく低下して、事実上、実用に耐え得ない

という現状にある。

したがって、従来のニッケル・水素二次電池は、微小電流で駆動可能な前記小型電子機器の電源としては有効であるとはいえ、大電流を必要とし、とりわけ低温下で使用される電動工具や電気自動車などの電源としては事実上使用できない

5 という問題があった。

また、ニッケル・水素二次電池は、一般に、充放電サイクルが進行すると、負極における酸素に対するガス吸収能が漸次減退していき、そのことに基づいて電池内圧が上昇していくという問題が生ずる。そのため、ニッケル・水素二次電池に対しては、安全弁を組み込んで、電池内圧が所定値を超えたときは電池内の

10 ガスを系外に放散する対策が採られている。

この電池内圧の上昇という問題は、使用環境が比較的高温であったり、また急速充電時に顕著に発現している。

本発明は、従来のニッケル・水素二次電池における上記した問題を解決し、従来のニッケル・水素二次電池に比べると大電流放電が可能でかつそのサイクル寿命特性が優れ、また急速充電時においても電池の内圧上昇を抑制することができ、

15 更には常温下はもち論のこと低温下で大電流放電を行なっても作動電圧の低下を抑制することができるニッケル・水素二次電池の提供を目的とする。

発 明 の 開 示

20 上記した目的を達成するために、本発明においては、

下記から成るニッケル・水素二次電池：

ニッケル化合物を主体とする正極合剤が集電体シートに担持されている正極と、水素吸蔵合金を主体とし、かつ結着剤と導電材を含有する負極合剤が集電体シートに担持されている負極とを、セパレータを介して交互に積層または巻回して成

25 る構造の電極群が電池缶の中に電解液と一緒に収容され、前記電池缶の開口部は正極端子を備えた封口板で密閉されている、そして、

前記結着剤には少なくともカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテッ

クスが含まれ、かつ前記導電材には金属フレークまたは金属短繊維が含まれている、が提供される。

この電池は、負極合剤に上記した成分を含有せしめることにより、従来のニッケル・水素二次電池に比べると急放電時における大電流放電特性を向上せしめた電池であり、以後、電池Ⅰという。

また、本発明においては、下記から成るニッケル・水素二次電池：

ニッケル化合物を主体とする正極合剤が集電体シートに担持されている正極と、水素吸蔵合金を主体とし、かつ結着剤と導電材を含有する負極合剤が集電体シートに担持されている負極とを、セパレータを介して交互に積層または巻回して成る構造の電極群が電池缶の中に電解液と一緒に収容され、前記電池缶の開口部は正極端子を備えた封口板で密閉されている、

少なくとも前記負極の集電体シートの端部が、そこに溶接して配設された集電板を介して前記電池缶と電氣的に導通している、そして、

前記結着剤には少なくともカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスが含まれ、かつ前記導電材には金属フレークまたは金属短繊維が含まれている、が提供される。

この電池は、電池Ⅰにおける負極合剤を備えることにより大電流放電特性の向上が実現されているのみではなく、後述する集電板を配設することによりなお一層の大電流放電特性の向上と更には急速充電時における電池内圧の上昇が抑制された電池であり、以後、電池Ⅱという。

この電池Ⅱの場合、前記電極群を形成する正極の正極合剤が担持されている部分の面積は、電池の理論容量（単位：A h）当り 30 cm^2 以上の面積になっており、前記負極の集電体シートが、端部に無開口部を有するメタルバンチングシートであり、かつ前記無開口部に前記集電板が溶接されている構造のものが好適である。

この電池Ⅱとしては、少なくとも前記負極の集電体シートの端部が、そこに溶接して配設された集電板を介して前記電池缶と電氣的に導通しており、かつ、前

記負極合剤が、水素吸蔵合金粉末 100 重量部に対し、ブタジエン結合含量が 30～50 重量%で、トルエン不溶分を 60 重量%以上含有するカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス 0.1～5.0 重量部、ニッケルフレークまたはニッケル短繊維 0.05～5.0 重量部、およびカーボンブラック 0.05～5.0 重量部を混練して成る混練物の乾燥体であることを好適とする。

また、本発明においては、負極合剤の主成分として使用される水素吸蔵合金が酸またはアルカリで表面処理されている電池が提供される。このような電池は、低温下における大電流放電時にも作動電圧の低下が抑制されるという効果を奏する。とくに、上記した電池Ⅰ、電池Ⅱにおける負極合剤に対して適用すると、上記した効果が顕著に発揮される。以後、このタイプの電池を電池Ⅲという。

まず、本発明のニッケル・水素二次電池は、以下のような考察に基づいて開発されたものである。

(1) ニッケル・水素二次電池はニッケル・カドミウム二次電池に比べてその容積エネルギー密度が大きいので、同一サイズの電池を同じ時間率で放電させた場合、ニッケル・水素二次電池の放電電流の方が大きくなる。

したがって、ニッケル・水素二次電池を高い放電率で作動させても電池の作動電圧が低下しないようにするためには、その内部抵抗をできるだけ低くすることが必要になる。

従来のニッケル・水素二次電池の場合には、負極と電池缶の内壁との接触界面が一方の導通経路であった。そして微小電流の取り出し時には、その接触抵抗は大きな電圧低下を引き起こすことはないが、放電電流が大きくなると、上記接触抵抗は作動電圧の低下に大きく影響を与えることになる。

したがって、ニッケル・水素二次電池で大電流放電を実現するためには、別の低抵抗な導通経路を組み込むことが必要になってくる。

(2) また、電極群において、正極と負極との対向面積を大きくすると、両極間を流れる電流の電流密度は小さくなるので、作動電圧の低下を抑制することができるものと考えられる。

したがって、正極と負極との対向面積、基本的には、正極において正極活物質を担持している部分の面積を大きくすることは、大電流放電の実現にとって有効であると考えられる。

(3) しかしながら、電極群における正極の面積が大きい場合であっても、対極である負極を構成する負極合剤の導電性が仮に悪かったとすると、結局は電極群としての抵抗が高くなって電池の内部抵抗は低くならないので大電流放電は困難になる。また、負極合剤の導電性が悪ければ、負極内における電子授受反応も円滑に進行しなくなって、急速充電時におけるガス吸収能の低下が加速して電池内圧の上昇をもたらすことになる。

(4) したがって、負極合剤の導電性を高めるということは、負極それ自体の抵抗を下げることになり、前記した(1)、(2)の考察内容と組み合わせることにより大電流放電を実現するための有力な手段であると考えられる。同時に、負極合剤の導電性を高めることは、急速充電時における電池内圧の上昇を抑制することにも資するものと考えられる。

(5) 一方、低温下で作動電圧が著しく低下するという現象は、アルカリ電解液の凍結という問題を除けば、負極を構成して水素の吸蔵・放出を行う水素吸蔵合金粉末の表面活性が失活していることに基づくものであると考えられる。

この水素吸蔵合金粉末は、そのインゴットを例えばAr雰囲気のような不活性雰囲気下で粉砕して製造されたのち、前記した負極合剤ペーストの調製に使用されているが、これらの一連の過程で表面活性が失活することもあると考えられる。

したがって、負極合剤ペーストの調製に先立ち、対象とする水素吸蔵合金粉末の表面を活性化させることにより低温下における電池の作動電圧の低下も抑制することができるものと考えられる。また、表面を活性化させた水素吸蔵合金粉末で負極合剤ペーストを調製した場合、その過程で表面酸化を受けることが考えられるので、それを抑制することも必要であると考えられる。

本発明者らは、上記した考察を踏まえて鋭意研究を重ねた結果、(1)の問題に対しては後述する集電板を電池内に取り込み、(2)の問題に対しては電極群

の正極において正極活物質を担持する部分の面積を後述する値に設定し、また
(3)、(4)の問題に対しては負極合剤を後述する成分で構成し、(5)の問題
に対しては負極合剤の主成分である水素吸蔵合金に後述する表面処理を行なう
ことにより、大電流放電が可能でありかつそのサイクル寿命特性も優れると同時
5 に、急速充電時における電池内圧の上昇を抑制することができ、更には低温下
の大電流放電時にも作動電圧の低下が抑制されるニッケル・水素二次電池を開発す
るに至ったのである。

まず、電池 I に関して説明する。

第3図は、本発明の電池 I の例を示す一部切欠斜視図である。この電池 I は円
10 筒形ニッケル・水素二次電池であって、負極 1 とセパレータ 3 と正極 2 のシート
積層体を渦巻状に巻回して成る第2図で示した電極群 A が、直接、電池缶 5 の中
にアルカリ電解液（図示しない）と一緒に収容されている。

電池缶 5 の開口部には、中央に孔 6 a を有する封口板 6 が配置され、そこに電
極群のタブ端子 2 c が溶接されている。また、電池缶 5 の開口部にはリング形状
15 の絶縁ガスケット 7 が配置され、そこに前記封口板 6 の周縁部を喰い込ませて全
体に加締め加工を行なうことにより、電池缶 5 の開口部と封口板 6 との間で気密
構造が形成されている。

孔 6 a を塞いでゴム製の安全弁 8 が配置され、それを覆うようにして帽子形状
の正極端子 9 が配置され、それは封口板 6 に溶接されている。

20 そして正極端子 9 の上には、中央に穴を有する絶縁板 10 が、当該穴から前記
正極端子 9 が突出するように配置され、絶縁板 10 の周縁部、電池缶の外側面と
底部を被覆して外装チューブ 11 が配置されている。

この電池 I の場合、電極群 A は電池缶 5 の缶底にセパレータ 3 で、直接、支持
された状態で配置されていて、電極群 A の最外側に位置する負極 1 が電池缶 5 の
25 内壁と接触した構造になっている。したがって、この電池 C₁においては、正極
端子 9 ⇄ 封口板 6 ⇄ タブ端子 2 c ⇄ 正極 2 ⇄ 負極 1 ⇄ 電池缶 5 の内壁の導通経路
が形成され、ここに充・放電電流が流れることになる。

次に電池Ⅱに関して説明する。

第4図は、本発明の電池Ⅱの例を示す概略断面図である。この電池Ⅱは、後述する集電板を配置することにより、前記した電池Ⅰの場合よりも大電流放電を可能にし、かつ急速充電時における電池内圧の上昇が抑制される好適な電池例である。

この電池Ⅱの場合、電池缶5の中に、負極1とセパレータ3と正極2のシート積層体を渦巻状に巻回して成る電極群Aが図示しないアルカリ電解液と一緒に収容されている。

そして、電池缶5の缶底には、所定の直径を有する円板形状の集電板12aが溶接して配設され、その上に前記電極群Aが配設され、そして電極群Aの上には、正極端子9を備えた封口板6に溶接された後述するリード13に接続して所定の直径を有する集電板12bが配置され、封口板6はガスケット7を介して電池缶5の上部開口に嵌め込まれ、そこに加締め加工を施すことにより全体が密閉された構造になっている。

ここで、上記した集電板12a、12bはいずれも電池の内部抵抗を下げるための手段である。

なお、この電池Ⅱにおいては、電極群Aの下端部に集電板12aを配設することが必須要件であり、上端部への集電板12bの配設は必ずしも必要としない。そして、電極群Aの上端部に集電板12bを配設することに代えて、例えば正極の製造時に、その上端に複数のタブ端子を取り付けた態様になっていてもよい。しかしながら、複数のタブ端子の取付の場合に比べると、第4図で示したように、電極群Aの上端部にも集電板12bを配設した場合は、電池の内部抵抗が下がるという点で有利であるとともに、電池の組立作業も容易になるので好適である。

上記した電池Ⅱにおける電極群Aの負極1と正極2は次のような構造になっている。

まず、負極1の場合、第5図および第5図のVI-VI線に沿う断面図である第

6図で示したように、例えばメタルパンチングシートから成る集電体シート1 aの一方の端部1 A（図では下端部）には負極合剤1 bが担持されておらず、端部1 Aは集電体シート1 aが帯状に表出した状態になっている。また、正極2の場合には、第7図および第7図のVIII-VIII線に沿う断面図である第8図で示したように、例えば金属発泡体シートから成る集電体シート2 aの一方の端部2 A（図では上端部）は厚み方向に圧縮されて緻密化した状態になっていて、その端部2 Aは、そこに正極合剤2 bが担持されない状態で帯状に表出している。

この電極群Aの製造時にあつては、上記した端部1 Aと端部2 Aが互いに反対方向を向くようにして負極1と正極2を重ね合わせたのち負極1を外側にして巻回する。

したがって、得られた電極群Aは、その一方の端面（下端面）に負極集電体シート1 aの端部1 Aが渦巻形状をなして突出しており、また他方の端面（上端面）には、正極集電体シート2 aの端部2 Aが同じく渦巻形状をなして突出している。

そして、得られた電極群Aを電池缶5に挿入するに際しては、まず、渦巻状に突出している負極集電体シート1 aの端部1 Aの上に後述する集電板1 2 aを配置して当該集電板と前記端部1 Aの下端面を接触させたのち、その接触部の複数箇所を溶接して電極群Aと集電板1 2 aを一体化する。

ついで、溶接されている集電板1 2 a側を下にして電極群Aを電池缶5の中に挿入して前記集電板1 2 aと電池缶5の缶底を接触させる。そして、電極群Aの空孔4から上部溶接電極（図示しない）を挿入して集電板1 2 aを加圧し、また電池缶5の外側には下部溶接電極（図示しない）を配置して前記電池缶5の缶底を上方に加圧し、両電極間に溶接電流を通電することにより、集電板1 2 aを電池缶5の缶底に溶接する。

そして、正極集電体シート2 aの端部2 Aの上に集電板1 2 bを配置して当該集電板と前記端部2 Aの端面を接触させたのち、その接触部の複数箇所を溶接して電極群Aと集電板1 2 bを一体化する。

このようにして組み立てられた第4図で示した電池においては、正極端子9⇔封口板6⇔リード13⇔上部集電板12b⇔正極集電体シートの端部2A⇔正極2、負極1⇔負極集電体シートの端部1A⇔下部集電板12a⇔電池缶5の導通経路が形成され、ここを充・放電電流が流れることになる。

- 5 また、一部の充・放電電流は、電池Iの場合と同じように、正極端子9と電池缶5の内壁の間を流れることになる。

これら集電板12a、12bの直径は、電池缶1の内径よりも小さく、その表面が確実に端部1A、端部2Aと接触可能な状態になっている。

- 10 なお、集電板12a、12bの表面のうち、負極集電体シートの端部1A、正極集電体シートの端部2Aと接触する方の表面に微小突起を形成しておくこと、上記した各端部との接触や点溶接を行ったときに、当該微小突起が各集電体シートの端部の端面に食い込むような状態になるため、溶接電流を流すときの接触抵抗が小さくなり、溶接後における溶接点の強度が高くなって好適である。

- 15 そして、これら集電板12a、12bを構成する材料としては、アルカリ電解液で侵食されず、比抵抗が小さく、しかも比較的 low コストで入手可能なものが選定される。例えば、純Niやステンレス鋼、Niめっきを施した金属などの板を好適とする。また、電池缶5の内径が一定であるとすれば、集電板12a、12bの厚みが厚いほど全体としての導体抵抗は低くなって大電流が流れやすくなる。しかし、あまり厚くするとコスト高や電池の容量低下を招くことになるので、その厚みは0.15～2.0mm程度に設定することが好ましい。
- 20

集電板と各集電体シートの端部とを例えば点溶接した場合、その点溶接箇所の個数、すなわち溶接点の数は、電池の内部抵抗を低めるという点で重要な因子となる。

- 25 例えば、電極群Aにおいて、負極集電体シートの端部1Aに下部集電板12aが4箇所溶接されている場合、この負極1を展開したとすると、第9図で示したように、負極1の端部1Aには4箇所の溶接点B1、B2、B3、B4が存在することになる。そして、負極1の全面で生起する電池反応に基づく電子の授受

反応は、これら溶接点B 1, B 2, B 3, B 4を経由して実現する。すなわち、第9図で示した負極1は溶接点B 1, B 2, B 3, B 4にそれぞれ4個のタブ端子が取り付けられた状態と同じになっている。したがって、この溶接点の数が多くなればなるほど、負極1に取り付けられているタブ端子の数が多くなることと同義になり、それは、負極1の全ての箇所における電子の授受反応にとって、負極1が全体として低抵抗になっていることを意味する。

このように溶接点の数が増加することは、負極1（正極2の場合も同様である）の見掛け上の抵抗を下げ、ひいては電池全体の内部抵抗を下げるという点で有効である。しかし、溶接点の数が増えることは、実際の製造工程においては、集電板との点溶接作業を多く行うことになるため、製造コストの上昇を招く。

なお、放電容量が小さい電池の場合には、上記した溶接点の数が増えなくてもよいが、放電容量が大きくなると負極1における電子の授受反応も増加するので、上記した溶接点の数もそれに対応するために増加させることが必要になってくる。

このようなことから、電池IIの電池構造においては、溶接点の数が製造目的の電池容量との関係で選択されることになる。具体的には、電池の理論容量（単位：Ah）当たり、4点以上にすることが好ましい。

なお、集電板は全体として集電体シートよりも低抵抗であることが必要であるが、集電板と各集電体シートの端部との点溶接を良好に行うためには、溶接すべき箇所における集電板の抵抗値の方が集電体シートの端部の抵抗値よりも高くなっていることが必要である。その逆の場合には、溶接電流が両者の接触界面を横断して流れないので、当該接触界面におけるナゲットの形成は起こりづらくなる、すなわち良好な溶接状態が実現しなくなるからである。このことは、用いる集電板にスリットや穴などを形成することによって達成することができる。

ここで、電池Iと電池IIは、いずれも、負極1の集電体シートに担持されている負極合剤が次に説明する成分の混練物の乾燥体で構成されている。

その負極合剤の主体を構成する水素吸蔵合金としては、例えば、 LaNi_5 、 MmNi_5

(Mm はミッシュメタル)、LmNi₅ (Lm は窒化ミッシュメタル)、これらの合金における Ni の一部を少なくとも Al と Mn で置換した多元素系の合金をあげることができる。この多元素系合金の場合、Al と Mn の外に、Co, Ti, Cu, Zn, Zr, Cr および B の群から選ばれる少なくとも 1 種が含まれていてもよく、とくに、一般式：

- 5 L_nNi_aCo_bAl_cMn_d (ただし、L_n は希土類元素を表わし、a, b, c, d は、それぞれ、 $3.30 \leq a \leq 4.50$, $0.50 \leq b \leq 1.10$, $0.20 \leq c \leq 0.50$, $0.05 \leq d \leq 0.20$, $4.90 \leq a+b+c+d \leq 5.50$ の関係を満足する数を表わす) で示される水素吸蔵合金が好ましい。とくに、上記した水素吸蔵合金において、a, b, c, d が、それぞれ $3.80 \leq a \leq 4.20$, $0.70 \leq b \leq 0.90$, $0.30 \leq c \leq 0.40$, $0.08 \leq d \leq 0.13$, $5.00 \leq a+b+c+d \leq 5.20$ の関係を満足し
- 10 ているものが好ましい。

負極合剤は、上記したような水素吸蔵合金の粉末と、親水性高分子と、結着剤と、導電材とを水で混練して粘稠なペーストとして調製される。

- ここで、親水性高分子はペーストにおける増粘剤として機能し、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリ
- 15 ビニルアルコール、アクリル酸ナトリウム-ビニルアルコール共重合体などを用いることができる。

本発明の負極合剤においては、カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスが結着剤として使用される。

- このカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスは、水素吸蔵合金
- 20 を主体とする粉末成分を相互に結着し、また負極合剤の全体を集電体シートに結着するための結着剤として機能すると同時に、末端基を構成するカルボキシル基の働きで負極合剤の全体に親水性を付与し、そのことにより、負極合剤の主体である水素吸蔵合金粉末のアルカリ電解液に対する濡れ性を高めて電池反応を高効率化せしめ、大電流放電の実現とサイクル寿命特性の向上に貢献するという機能
- 25 も備えている。

負極合剤におけるこのカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスの混練割合が少なすぎると、前記した結着能が十分に発揮されず、負極合剤が集

電シートから剥落して電池寿命の短縮のみならず負極製造時に難が生じ、更には上記した諸機能も十分に発揮されないようになり、また混練割合が多すぎると、負極合剤における水素吸蔵合金粉末の相対的な量が減少して負極容量の低下を引き起こし、また負極合剤の導電性も低下し、更には電池内圧の上昇をもたらすようになる。このようなことから、カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスの混練割合は、水素吸蔵合金粉末100重量部に対し0.1～5.0重量部に設定することが好ましい。より好ましい混練割合は0.1～2.0重量部である。

このカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスは、スチレンとブタジエンとアクリル酸のようなエチレン性不飽和カルボン酸を乳化重合法で合成したラテックスであるが、このとき、合成条件を適切に選択して、ブタジエン結合含量が30～50重量%で、かつトルエン不溶分が60重量%以上にしたものを使用することが好ましい。

その理由は以下のとおりである。すなわち、ブタジエン結合含量が30重量%より少ないものは粘弾性が低下して他成分との均一な混練が困難になり、また50重量%より多いものは接着強度に欠けており、いずれにしても他成分との均一混練が困難になるからである。

そして、トルエン不溶分の含有量が60重量%より少ないものは、負極を製造したのちそれに加熱乾燥を施したときにポリマーフローを起こして、水素吸蔵合金を主体とする粉末成分の表面を過度に被覆することにより、過電圧の上昇を引き起こすようになるからである。

また、この負極合剤においては、金属フレークまたは金属短繊維が導電材として使用される。好ましくは、ニッケルフレークやニッケル短繊維が使用される。

この金属フレークとしては、その平均直径が15～20 μ mで、かつ平均厚みが1.0～1.1 μ mであるものが好ましく、また金属短繊維の場合は、その繊維径が1～20 μ m、より好ましくは1～10 μ mで、繊維長が10～200 μ m、より好ましくは50～100 μ mのものを好適とする。

そしてまた、これら金属フレークの場合には平均直径／平均厚みで示されるアスペクト比、金属短繊維の場合には繊維長／繊維径で示されるアスペクト比が10～30であることが好ましい。

上記した形状特性から外れているもの、とりわけアスペクト比が大きすぎるものは水素吸蔵合金粉末などとの均一混練が非常に困難であるが、アスペクト比が
5 上記した範囲にあるものは、均一混練を円滑に進めることができる。

また同時に、混練後のペーストを集電体シートに塗着して圧延処理などを施したときに、金属フレークや金属短繊維は、水素吸蔵合金粉末を取り囲むようにして互いに重なり合い、そして長手方向で互いに連結するように配向して負極合剤
10 中に混在することになるので、負極合剤の導電性をより一層向上した状態にすることができ、その結果、電池内圧の上昇が抑制される。

負極合剤における上記金属フレークまたは金属短繊維の混練割合が少なすぎると、負極合剤の導電性が低下して大電流放電や電池内圧の上昇抑制効果に難が生じ、逆に多すぎると、負極合剤における水素吸蔵合金粉末の相対的な量が減少して負極容量の低下が引き起こされる。このようなことから、ニッケルフレークまたはニッケル短繊維の混練割合は、水素吸蔵合金粉末100重量部に対し0.05
15 ～10.0重量部に設定することが好ましい。より好ましくは、0.1～5.0重量部である。

なお、負極合剤には更にカーボンブラックを配合してもよい。

20 このカーボンブラックは、負極合剤の導電性の向上に寄与するとともに、負極合剤に適正な疎水性をも付与することにより、電池内圧の上昇を抑制する成分として機能する。

負極合剤における上記カーボンブラックの混練割合が少なすぎると上記した効果が充分に発揮されず、また逆に多すぎると、負極合剤における水素吸蔵合金粉末の相対的な量が減少して負極容量の低下が引き起こされる。このようなことから、カーボンブラックの混練割合は、水素吸蔵合金粉末100重量部に対し0.05
25 ～5.0重量部に設定される。

負極の製造に際しては、上記した各成分のうち、最初に、金属フレークまたは金属短繊維、カーボンブラック、そして必要に応じてはカルボキシメチルセルロースのような親水性高分子の適量を水と混練し、ここにカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスと水素吸蔵合金粉末を投入して適正な粘度を有する負極合剤用ペーストを調製する。水の量は、通常、水素吸蔵合金粉末100重量部に対し、20～60重量部にする。

そして、このペーストの所定量を集電体シートに塗布し、乾燥、圧延処理を行って負極が製造にする。

とくに、第4図に示した電池Ⅱにおける負極としては、その負極合剤が、水素吸蔵合金粉末100重量部に対し、ブタジエン結合含量が30～50重量%であり、かつ、トルエン不溶分を60重量%以上含有するカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス0.1～5.0重量部、ニッケルまたはニッケル短繊維0.05～5.0重量部、およびカーボンブラック0.05～5.0重量部を水で混練して成るペースト混練物を、集電体シートに塗着したのち乾燥して当該集電体シートに担持されているものであることを好適とする。

なお、電池Ⅲの製造に際しては、電池Ⅰの負極合剤の製造時または電池Ⅱの負極合剤の製造時に用いる水素吸蔵合金に対して、次のような表面処理が施されることにより当該水素吸蔵合金の表面活性が保持される。

すなわち、インゴットを粉砕して得られた粉末を酸またはアルカリで処理した水素吸蔵合金である。このような処理を施すことにより、粉末表面の例えば酸化皮膜などが除去され、水素の吸蔵・放出にとって好適な活性表面が表出することになる。

酸としては例えばHCl水溶液などを用いることができ、またアルカリとしては例えばKOH水溶液などを用いることができる。

この表面処理は次のような条件下で進められる。

例えば酸がHCl水溶液である場合、その濃度は0.01～0.5Nのものが用いられる。濃度が低すぎるものは粉末表面を十分に活性化することができず、逆

に濃度が高すぎるものは、粉末表面を腐食して水素吸蔵能を奪うようになるからである。

また液温が低すぎると表面の活性化を充分に進めることができず、逆に液温を高くしすぎると、合金の表面を腐食して水素吸蔵能を奪うような問題が生じてくるので、液温は0～40℃に設定することが好ましい。更に処理時間が短すぎると表面の活性化は充分に進まず、逆に処理時間が長くなりすぎると表面腐食が起こるようになるので、処理時間は1～60分間程度に設定することが好ましい。

また例えばアルカリがKOH水溶液である場合、上記したHCl水溶液の場合と同様の理由で、その濃度は0.1～8.0N、液温は40～100℃、処理時間は10～120分に設定することが好ましい。

上記した酸またはアルカリに水素吸蔵合金粉末を投入し、上記した条件下で全体を攪拌したのち、粉末を取り出し、更にそれを水洗して負極合剤ペースト用の素材が製造される。

なお、このとき、酸またはアルカリに所定量の希土類元素化合物を添加して共存させておくと、この希土類元素化合物が水素吸蔵合金粉末の活性表面に付着する。そして、活性化した粉末表面に付着しているこの希土類元素は、負極合剤ペーストの調製時に水素吸蔵合金粉末の前記活性表面の失活を防止する働きをする。すなわち、酸またはアルカリの処理によって実現された水素吸蔵合金粉末の表面の活性状態を保持し、もって低温下における電池の作動電圧の低下を抑制するのである。

このような働きをする希土類元素化合物としては、例えば、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 などをあげることができる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、とくに Er_2O_3 は好適である。

希土類元素化合物の添加量が少なすぎると、上記した効果は充分に発揮されず、負極合剤ペーストの調製過程で合金粉末は表面酸化されて表面活性を失活するようになり、また添加量が過多であっても上記した効果は飽和に達するのみならず、徒に高価な希土類元素化合物を浪費することになるので、添加量は、処理対象の

水素吸蔵合金粉末 100 重量部に対し、0.1～3.0 重量部に設定することが好ましい。

次に、上記したような負極合剤を担持せしめる集電体シートとしては、ニッケルやステンレス鋼、またはニッケルめっきが施された金属から成り、網状、スポンジ状、繊維状、またはフェルト状の多孔構造のものや箔、所望する開口率のメタルパンチングシートなどをあげることができる。これらのうち、メタルパンチングシートは、強度、価格の点や、負極合剤ペーストの塗着性が良好であるという点で好適である。

ここで、用いる集電体シートがメタルパンチングシートである場合には、次のような態様にすることが好ましい。

すなわち、第5図と第6図で示した負極1において、メタルパンチングシート1aとしては、その端部1Aが無開口部になっているものを用いることが好ましい。集電板12aとの溶接点間における抵抗を低くすることができるからである。

また、端部1Aに開口部が存在していたとしても、端部1Aにおける開口率は負極合剤が担持されている他の箇所における開口率よりも小さくなっていればよい。その場合も、負極合剤が担持されている他の箇所に比べて相対的には、溶接点間の抵抗が低くなるからである。

なお、集電体シート1aとして端部1Aが無開口部になっているものを用い、そして、この端部1Aの箇所にも負極合剤1bを担持せしめたのち、端部1Aの下端面に付着している負極合剤を例えば研削除去して当該下端面のみを表出せしめ、ここに集電板12aを溶接することが好ましい。

この場合の負極は、第5図で示した負極の場合に比べて、無開口部である端部1Aの箇所にも負極合剤1bが担持されているので負極としての容量は大きくなるからである。

また、無開口部も含めて集電体シートの全面に負極合剤を担持したのち、前記無開口部の一部を裁断除去すると、簡便に、集電体シートの端面を表出させることができるので製造上好適である。

次に、電極群Aにおける正極2について説明する。

この正極2としては、焼結式、ペースト式のいずれであってもよいが、ペースト式の方が正極合剤の担持量を多くすることができ、電池の高容量化に対しては有効である。

- 5 ペースト式の正極に担持される正極合剤は、活物質である水酸化ニッケルの単体粉末や、Zn, Co, Bi, Cuなどと水酸化ニッケルを共沈させて製造した粉末を主体とし、これに、導電材と結着剤を配合して調製される。このときの活物質の配合量は、製造する電池の理論容量との関係で決められ、それに対応して導電材や結着剤の配合量が調整される。
- 10 活物質が後者のもの（共沈法で得られたもの）である場合は、組み立てた電池の高温状態における充電効率を高くすることができるので好適である。また、活物質として用いる水酸化ニッケルは、それをX線粉末回折法で測定したときの（101）面のピーク半価幅が $0.8^{\circ} / 2\theta$ （Cu-K α ）以上、とくに、 $0.9 \sim 1.0^{\circ} / 2\theta$ （Cu-K α ）になっているものが、利用率、寿命を向上させることができるので好適である。
- 15

導電材としては、コバルト化合物や金属コバルトから選ばれる1種以上の粉末が用いられる。コバルト化合物としては、例えば水酸化コバルト、一酸化コバルトなどをあげることができる。とくに、水酸化コバルトもしくは一酸化コバルトまたは両者の混合物は正極の利用率を高めることができるので好適である。

- 20 また結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムの共重合体、ポリテトラフルオロエチレンなどを用いることができる。

- そして、上記した組成の正極合剤を担持せしめる集電体シートとしては、ニッケルやステンレス鋼、またはニッケルめっきが施された金属から成り、網状、スポンジ状、繊維状、またはフェルト状の多孔構造体シートを用いることができる。
- 25

次に、電池Ⅱの場合、そして電池Ⅲの場合も同じであるが、電極群Aにおけ

る正極 2 と負極 1 の対向面積を大きくして電池の内部抵抗を低下せしめることが好ましい。具体的には、活物質を担持している正極 2 の部分の面積を大きくする。

- これは、高い放電率に基づく大電流に対しても電流密度が小さくなり、更には例えば電池 II においては前記した集電板の配置による内部抵抗の低下効果とも相俟って、大電流放電が許容されるようになるからである。

具体的には、電極群 A に巻回されている正極 2 の面積を、製造目的の電池の理論容量 (CT : Ah) 当たり 30 cm^2 以上の面積、すなわち、 $30 \text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上の面積にすることが好適である。より好ましくは、 $38 \text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上にする。

- この面積を $30 \text{ cm}^2/\text{Ah}$ より小さくすると、低温下はもとよりのこと常温下であっても、大電流放電時における電池の作動電圧の低下が起こりはじめるからである。

- 正極 2 の面積を大きくするためには、例えば電極群 A の外径や高さが一定であれば、正極 2 の厚みを薄くすればよい。電極群 A に巻回される正極 2 の長さは長くなり、その結果、巻回後の電極群 A の積層構造における正極の層数も多くなり、電極群 A における正極の活物質担持面積が全体として広くなるからである。しかし、あまり薄くすると、正極の強度が低下して巻回時にワレや亀裂などが発生し電極群 A の不良本数が増加してしまうので、厚みの上限は、正極の活物質担持面積が $100 \text{ cm}^2/\text{Ah}$ を上限とするように設定することが好ましい。

20

図面の簡単な説明

- 第 1 図は負極とセパレータと正極とを重ね合せた状態を示す斜視図；第 2 図は従来の電極群の断面構造を示す断面図；第 3 図は本発明の電池例 C₁ を示す一部切欠斜視図；第 4 図は本発明の別の電池例 C₂ を示す概略断面図；第 5 図は負極の 1 例を示す平面図；第 6 図は第 5 図の VI-VI 線に沿う断面図；第 7 図は正極の 1 例を示す平面図；第 8 図は第 7 図の VIII-VIII 線に沿う断面図；第 9 図は集電板が点溶接された負極の展開図；第 10 図は放電容量／公称容量と作動電圧との関係を示すグラフ；第 11 図は放電容量／公称容量と作動電圧との関係を示す

25

グラフ；第12図は放電容量／公称容量と作動電圧との関係を示すグラフ；第13図は放電率と放電容量との関係を示すグラフ；である。

実施例1～3，比較例1、2

- 5 次のようにして、第3図で示した電池Iを組み立てた。

(1) 負極の製造

まず、組成： $\text{MmNi}_{4.0}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ の水素吸蔵合金を機械粉碎して平均粒径 $37\mu\text{m}$ の合金粉末とした。

- 表1で示した各成分を表示の割合で混練して各種の負極合剤ペーストを調製し、
10 この負極合剤ペーストを、直径 1mm の開口が開口率 45% で形成されているニッケルパンチングシート（厚み 0.06mm ）に塗着し、温度 80°C で1時間乾燥したのち圧延して表1で示した負極を製造した。各負極の厚みはいずれも 0.25mm である。

表 1

に負 お け る 各 成 分 と 混 練 割 製 合 時	水素吸蔵合金 (重量部)		負極C ₁	負極C ₂	負極C ₃	負極C ₄	負極C ₅
	ポリアクリル酸ナトリウム (重量部)		100	100	100	100	100
合 剤 ベ	カルボキシメチルセルロース (重量部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス		0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
成 一 分 ス と	種類 (*1)	ブタジエン結合含量 (重量%)	40	40	40	PTFE ディスパー ーション(比重 1.5, 固形分 60 重量%)	40
混 の 練 割 製 合 時	ニッケルフレーク (*3)	量 (重量部)	70	70	70	70	70
割 製 合 時	導電材	平均粒径(μm)	0.5(*2)	0.5(*2)	0.5(*2)	1.0(*2)	0.5(*2)
合 時	蒸留水 (重量部)	平均厚み(μm)	(*4)	-	-	-	-
割 製 合 時	ニッケル短繊維	アスペクト比	1.0	-	0.5	1.0	-
合 時	カーボンブラック	繊維径 (μm)	-	5.0	-	-	-
割 製 合 時	蒸留水 (重量部)	繊維長 (μm)	-	100	-	-	-
合 時	蒸留水 (重量部)	アスペクト比	-	20	-	-	-
割 製 合 時	蒸留水 (重量部)	量 (重量部)	-	1.0	-	-	-
合 時	蒸留水 (重量部)	量 (重量部)	50	50	50	50	50

* 1 : 固形分 50 重量%

* 2 : 固形分換算量

* 3 : ノバメット HCA-1 (商品名、インコ社製)

* 4 : ASTM B293 で規定する空気沈降法測定した値

(2) 正極の製造

- 水酸化ニッケル粉末 100 重量部に対し、一酸化コバルト粉末 11 重量部、カルボキシメチルセルロース 0.33 重量％、PTFE ディスパーション（比重 1.5、固形分 60 重量％）0.56 重量部、水 50 重量部を配合して全体を混練することにより正極合剤ペーストを調製した。

このペーストを、ニッケルめっき発泡体シートに充填し、更にその両面にも塗布したのちロール圧延を行って、厚み 0.35mm の正極にした。このとき、ペースト塗着量は、電池の理論容量当たりの面積が $38 \text{ cm}^2/\text{Ah}$ となるように調整した。

(3) 電池の組立

- 表 1 で示した負極と上記正極の間に親水化オリオレフィン製不織布のセパレータを挟んでシート積層体とし、これを、負極が外側となるように巻回して第 2 図で示した電極群 A を製造した。

- この電極群 A を A サイズの電池缶の中に収容し、更に 7 N の水酸化カリウム水溶液と 1 N の水酸化リチウムから成る電解液を注液したのち封口して、公称容量 1700 mAh の円筒形ニッケル・水素二次電池を組み立てた。

(4) 電池の特性

各電池を 1 C の電流で 150 % 充電し、更に 20 A の電流で終止電圧 0.7 V になるまでの放電を行い、そのときの中間放電電位と放電容量を測定した。

- また、25℃の温度下において、1 C の電流で 150 % の充電－1 C の電流で終止電圧 0.7 V までの放電を 1 サイクルとする充放電を反復し、放電容量が初期値の 80 % 以下になるまでのサイクル数を求めた。以上の結果を表 2 に示した。

表 2

	組み込まれている負極の種類	20A 放電時における中間作動電圧 (V)	20A 放電時における放電容量 (mAh)	サイクル数 (回)
実施例電池 1	負極 C ₁	1.00	1690	500
実施例電池 2	負極 C ₂	1.00	1690	500
実施例電池 3	負極 C ₃	1.00	1690	500
比較例電池 1	負極 C ₄	0.90	500	150
比較例電池 2	負極 C ₅	0.85	200	200

表 1 と表 2 から明らかなように、本発明の電池 I（実施例 1～3）は、比較例電池に比べて、大電流放電時においても作動電圧は低下せず、また放電容量とサ

5 イクル寿命特性が顕著に向上している。

実施例 4～8

表 1 で示した負極 C₁ の製造時に、ニッケルフレークの混練割合を表 3 で示したように変化させたことを除いては負極 C₁ の場合と同様にして負極を製造した。

そして、それらの負極を用いて実施例 1～3 と同様にしてニッケル・水素二次
10 電池を組み立て、実施例 1～3 と同様の特性評価を行い、そのときの中間放電電位、放電容量、およびサイクル数を測定した。その結果を表 3 に示す。

表 3

	負極の種類（負極C ₁ の製造時におけるニッケルフレークの混練割合：重量部）	20A 放電時における中間作動電圧（V）	20A 放電時における放電容量（mAh）	サイクル数（回）
実施例電池4	0.01	0.90	1500	400
実施例電池5	0.05	1.00	1690	500
実施例電池6	5.0	1.10	1690	500
実施例電池7	10.0	1.00	1690	300
実施例電池8	20.0	1.00	1690	300

表3から明らかなように、ニッケルフレークの混練割合が少なすぎると、作動電圧の低下、放電容量の低下、サイクル寿命の低下が起こっており、また増大すると、大電流放電時における作動電圧の低下は抑制され、また放電容量も向上していくが、他方ではサイクル寿命特性の低下が起こりはじめている。このようなことから、ニッケルフレークの混練割合は、水素吸蔵合金100重量部に対し0.05～5.0重量部であることが好ましいといえる。

実施例9～13

- 10 表1で示した負極C₁の製造時に、カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスの混練割合を表4で示したように変化させたことを除いては、負極C₁の場合と同様にして負極を製造した。

- そして、それらの負極を用いて実施例1～3と同様にしてニッケル・水素二次電池を組み立て、実施例1～3と同様の特性評価を行い、そのときの中間放電電
15 位、放電容量、およびサイクル数を測定した。その結果を表4に示す。

表 4

	負極の種類（負極C ₁ の製造時におけるカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスの混練割合：重量部）	20A放電時における中間作動電圧（V）	20A放電時における放電容量（mAh）	サイクル数（回）
実施例電池 9	0.05	0.90	1500	300
実施例電池 10	0.1	0.98	1670	500
実施例電池 11	1.0	1.05	1690	500
実施例電池 12	5.0	1.10	1695	500
実施例電池 13	10.0	1.05	1690	400

表4から明らかなように、カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスの混練割合が少なくなると、大電流放電時における作動電圧の低下、放電容量の低下、サイクル寿命特性の低下が起こっており、また多くなると、作動電圧や放電容量の低下は抑制されているもののサイクル寿命特性は低下している。このようなことから、カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスの混練割合は、水素吸蔵合金100重量部に対して0.1～5.0重量部に設定することが好ましいといえる。

10 実施例14

次のようにして、第4図で示した電池IIを製造した。

（1）負極の製造

表5～7で示した各成分を表示の割合で混練して各種の負極合剤ペーストを調製し、この負極合剤ペーストを、直径1mmの開口が開口率45%で形成されているニッケルパンチングシート（厚み0.06mm）に塗着し、温度80℃で1時間乾燥したのち圧延して表5～7で示したような負極を製造した。そして各負極の端部に付着している乾燥合剤を除去し、第6図で示したように、幅2mmの端部1Aを表出させた。

なお、表5～7における各負極を製造するときに用いた各ペーストを厚み100μmのPETフィルムに塗布し、乾燥、圧延処理を施して膜厚10μmの塗布

膜を成膜した。そして、これらの塗布膜に付き、J I S K 6 9 1 1が規定する方法で導電率を測定した。その結果も表 5 ～ 7 に併記した。

表 5

負極に於ける各成分とペーストの調製割合		負極C ₆	負極C ₇	負極C ₈	負極C ₉	負極C ₁₀	負極C ₁₁
水素吸蔵合金 (重量部)		100	100	100	100	100	100
ポリアクリル酸ナトリウム (重量部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カルボキシメチルセルロース (重量部)		0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス	種類 (*1)	ブタジエン結合含量 (重量%)					
	量 (重量部)	トルエン不溶分 (重量%)					
		40					
		60					
導電材		1.0(*2)	1.0(*2)	1.0(*2)	1.0(*2)	1.0(*2)	1.0(*2)
ニッケルフレーク (*3)		平均粒径(μm)					
		平均厚み(μm)					
		アスペクト比	20	20	20	20	20
		量 (重量部)	1.0	3.0	5.0	0.5	1.0
カーボンブラック (重量部)		1.0	0.05	0.05	5.0	1.0	1.0
蒸留水 (重量部)		50	50	50	50	50	50
ペースト塗布膜の導電率 (S/cm)		10	13	15	10	10	10

* 1 : 固形分50重量%

* 2 : 固形分換算量

* 3 : ノバメットHCA-1 (商品名、インコ社製)

表 6

負極合金 (重量部)		負極C ₁₂	負極C ₁₃	負極C ₁₄	負極C ₁₅	負極C ₁₆	負極C ₁₇
水素吸蔵合金 (重量部)		100	100	100	100	100	100
ポリアクリル酸ナトリウム (重量部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カルボキシメチルセルロース (重量部)		0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス	種類 (*1)	ブタジエン結合含量 (重量%)					
	重量 (重量部)	40	40	40	40	50	10
	トルエン不溶分 (重量%)	60	60	60	60	30	30
	重量 (重量部)	1.0(*2)	1.0(*2)	1.0(*2)	1.0(*2)	1.0(*2)	1.0(*2)
導電材	ニッケルフレーク (*3)	平均粒径(μm)					
		平均厚み(μm)					
		アスペクト比					
		量 (重量部)					
カーボンブラック (重量部)		1.0	1.0	1.0	—	1.0	1.0
蒸留水 (重量部)		50	50	50	50	50	50
ペースト塗布膜の導電率 (S/cm)		5	1	1	1	1	1

* 1 : 固形分 50 重量%

* 2 : 固形分換算量

* 3 : ノバメットHCA-1 (商品名、インコ社製)

表 7

負極合剤ベーストの調製 における各成分と混練割合		負極C ₁₈	負極C ₁₉	負極C ₂₀	負極C ₂₁
水系吸蔵合金 (重量部)		100	100	100	100
ポリアクリル酸ナトリウム (重量部)		0.5	0.5	0.5	0.5
カルボキシメチルセルロース (重量部)		0.12	0.12	0.12	0.12
カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス	種類 (*1)	60	50	PTFEディスパージョン (比重 1.5, 固形分 60 重量%)	スチレンブタジエンゴム
	重量 (重量部)	30	30		
	平均粒径 (μm)	1.0 (*2)	7.0 (*2)		
導電材	ニッケルフレーク (*3)	20	20	20	20
	平均厚み (μm)	1.0	1.0	1.0	1.0
	アスペクト比	1.0	1.0	1.0	1.0
カーボンブラック (重量部)		50	50	50	50
蒸留水 (重量部)		1	1	1	1
ペースト塗布膜の導電率 (S/cm)					

(2) 正極の製造

Ni 発泡体シートを集電体シート 2 a として用意し、その上端を幅 2 mm に亘って長さ方向に加圧して緻密化することにより第 7 図と第 8 図で示した端部 2 A を設けた。この端部 2 A の厚みは前記 Ni 発泡体シートの全体の厚みの 1/5 になっている。

ついで、上記端部 2 A を除いた部分の Ni 発泡体シートに、水酸化ニッケル粉末を主体とする正極合剤ペースト 2 b を充填し、温度 100℃ で 1 時間乾燥したのち、圧延して第 7 図で示した正極 2 を製造した。

(3) 電池の組立

- 10 負極として負極 C₆ と負極 C₁₅ を選択し、各負極と前記した正極の間に厚み 0.12 mm のポリオレフィン不織布をセパレータとして挟んでシート積層体とし、このシート積層体を直径 4 mm の巻き芯を用いて負極が外側となるように巻回したのち巻き芯を抜脱して外径が 16 mm である 2 種類の電極群を製造した。

ついで、これらの電極を用いて次のような 2 種類の構造の電池を組み立てた。

- 15 構造 I : 直径 15 mm のニッケル製の集電板 12 a を各電極群における端部 1 A の端面に接触させたのち、20 箇所を点溶接して両者を一体化させ、ついで集電板 12 a を下にして電極群 A を電池缶 5 の中に挿入して缶底に集電板 12 a を接触させたのち溶接し、7 N の KOH 水溶液と 1 N の LiOH 水溶液からなるアルカリ電解液を電池缶 5 に注液したのち、電極群 A の上に直径 15 mm のニッケル製集電板 12 b を配置して 20 箇所を点溶接し、更に集電板 12 b にニッケル製のリード 13 を溶接したのち封口板 6 にも当該リード 13 を溶接した構造（第 4 図で示した構造）。この電池は公称容量 1700 mAh のニッケル・水素二次電池である。

- 25 構造 II : 電池群の上端と下端に集電板を配置することなく、電極群がそのまま電池缶 5 の中に前記電解液と一緒に収容されている構造。

これらの電池のうち、電池 II のタイプに属するものは、負極が負極 C₆ でかつ構造 I のもの（電池 D₁ という）と、負極が負極 C₁₅ でかつ構造 I のもの（電池

D₂という)であり、負極が負極C₆でかつ構造Ⅱのもの(電池D₃という)と、負極が負極C₁₅でかつ構造Ⅱのもの(電池D₄という)は、いずれも電池Ⅰに属するタイプのものである。

以上、4種類の電池につき、室温下において、1時間率電流で150%充電したのち、20Aの定電流で終止電圧が0.8Vになるまでの放電を行い、そのときの電池の作動電圧を測定した。その結果を、放電容量/公称容量と作動電圧との関係図として第10図に示した。

一方、上記した各電池の組み立て時に、電池缶5に内圧測定用のセンサを取り付け、温度25℃において、3400mAで0.7時間の充電を行い、そのときの電池内圧を測定した。その結果を表8に示した。

表 8

	内圧測定値 (kg/cm ²)
電池D ₁	5
電池D ₂	5
電池D ₃	1.8
電池D ₄	1.8

第10図及び表8から次のことが明らかである。

(1) 導電率が高い負極合剤を用いて製造された負極C₆が組込まれ、かつ電極群に集電板が配置されている構造Ⅰの電池である電池D₁は、他の電池に比べて大電流放電特性が大幅に向上し、また急速充電時の電池内圧の上昇も大幅に抑制されている。

(2) また、電池D₁と電池D₃を対比して明らかなように、組込まれている負極は同じであっても、構造Ⅰの電池D₁の方が構造Ⅱの電池D₃よりも大電流放電特性と電池内圧上昇の抑制効果が大幅に優れている。このようなことから、電池構造の方が上記特性に対しては大きな影響を与えるものと考えられる。そこで、これら特性に対して電池構造が与える影響について調べた。

(1) 表5～7の負極 C_7 、負極 C_8 、負極 C_9 、負極 C_{13} 、負極 C_{14} を用いて、構造Ⅱの電池を組み立てた。

負極 C_7 が組み込まれている電池を電池 D_5 、負極 C_8 が組み込まれている電池を電池 D_6 、負極 C_9 が組み込まれている電池を電池 D_7 、負極 C_{13} が組み込まれている電池を電池 D_8 、電極 C_{14} が組み込まれている電池を電池 D_9 とする。

これらの電池につき、大電流放電特性を調べた。その結果を第11図に示した。

第11図から明らかなように、電池構造が構造Ⅱである場合は、電池構造が構造Ⅰである電池 D_1 の場合に比べると、その大電流放電特性は大幅に劣化している。しかし、その場合でも、ペーストの導電率が高い負極合剤の負極が組み込まれているものは、導電率が低い負極合剤の負極が組み込まれているものに比べればその特性の向上が認められる。

(2) 表5～7の負極 C_{10} 、負極 C_{11} 、負極 C_{16} 、負極 C_{17} 、負極 C_{18} 、負極 C_{19} を用いて構造Ⅱの電池を組み立てた。

負極 C_{10} が組み込まれている電池を電池 D_{10} 、負極 C_{11} が組み込まれている電池を電池 D_{11} 、負極 C_{16} が組み込まれている電池を電池 D_{12} 、負極 C_{17} が組み込まれている電池を電池 D_{13} 、電極 C_{18} が組み込まれている電池を電池 D_{14} 、負極 C_{19} が組み込まれている電池を電池 D_{15} とする。

これらの電池につき、大電流放電特性を調べた。その結果を第12図に示した。

第12図から明らかなように、電池構造が構造Ⅱである場合は、電池構造が構造Ⅰである電池 D_1 の場合に比べると、その大電流放電特性は大幅に劣化している。しかし、その場合でも、導電率が高い負極合剤の負極が組み込まれているものは、導電率が低い負極合剤の負極が組み込まれているものに比べればその特性の向上が認められる。

このように、電池構造を構造Ⅰのようにする、すなわち、電極群に集電板を配置することは、大電流放電特性の向上と電池内圧の上昇を抑制することによって有効であることがわかる。

このように、本発明の電池Ⅱは、高容量であり、しかも、従来のニッケル・水

素二次電池では実現できなかったような大電流放電、すなわち1時間率の5倍を超えるような放電も可能であり、更には急速充電時の電池内圧の上昇も大幅に抑制されている。

したがって、この電池は、電動工具や電気自動車などの駆動源としてその工業的価値は大である。

実施例15

電池構造としては構造Iである電池IIを用いて、次のようにして電池IIIを製造した。

(1) 負極の製造

- 10 組成： $\text{La}_{0.435}\text{Ce}_{0.40}\text{Mn}_{0.29}\text{Al}_{0.30}$ （ただし、LaはLa富化ミッシュメタル）の水素吸蔵合金粉末（平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ ）を用意した。

上記合金粉末500gを8N-KOH水溶液（液温 80°C ）に投入して30分間攪拌したのち取り出し、十分に水洗して温度 80°C のAr雰囲気中で乾燥した。これを処理粉末Aとする。

- 15 合金粉末500gと Er_2O_3 粉末5gとを8N-KOH水溶液（液温 80°C ）に投入して30分間攪拌したのち取り出し、十分に水洗して温度 80°C のAr雰囲気中で乾燥した。これを処理粉末Bとする。

- 20 合金粉末500gを0.5N-HCl水溶液（液温 20°C 、pH1）に投入して30分間攪拌したのち取り出し、十分に水洗して温度 80°C のAr雰囲気中で乾燥した。これを処理粉末Cとする。

合金粉末500gと Er_2O_3 粉末5gとを0.5N-HCl水溶液（液温 80°C 、pH1）に投入して30分間攪拌したのち取り出し、十分に水洗して温度 80°C のAr雰囲気中で乾燥した。これを処理粉末Dとする。

- 25 これら4種類の処理粉末のそれぞれ100重量部に対し、アクリル酸ナトリウムとビニルアルコールとの共重合体0.3重量部、カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス（ブタジエン結合含量40重量%、トルエン不溶分60重量%）1.0重量部、カーボンブラック1重量部、ニッケルフレーク（ノバメツ

トHCA-1、平均厚み1 μ m、アスペクト比20:1) 1重量部を混合し、ここに水50重量部を添加して攪拌し、4種類の負極合剤ペーストを調製した。

- 5 ついで、各ペーストを、ニッケルパンチングシートに塗着し、温度80℃で0.5時間乾燥したのちロール圧延し、第5図の下端部1Aに相当する箇所の乾燥ペーストを除去して4種類の負極を製造した。

ここで、処理粉末Aを担持する負極を負極a、処理粉末Bを担持する負極を負極b、処理粉末Cを担持する負極を負極c、処理粉末Dを担持する負極を負極dとする。

- 10 なお、比較のために、未処理の合金粉末を用いて同様の条件で負極合剤ペーストを調製し、それを用いて負極を製造した。この負極を負極eとする。

(2) 正極の製造

- 15 水酸化ニッケル粉末100重量部に対し、一酸化コバルト粉末11重量部、カルボキシメチルセルロース0.33重量部、PTFEディスパージョン(比重1.5、固形分60重量%) 0.56重量部、水50重量部を配合して全体を混練することにより正極合剤ペーストを調製した。

このペーストを、ニッケルめっき繊維基板に充填し、更にその両面にも塗着したのち乾燥し、ロール圧延して正極を製造した。

- 20 このとき、正極合剤ペーストの充填量や塗着厚みを変えることにより、合剤の量は一定のまま、電池の理論容量当たりの面積が20cm²/Ah、30cm²/Ahとなるようにした。

ここで、前者の正極を正極I、後者の正極を正極IIとする。

(3) 電池の組み立て

第4図で示した4/5Aサイズの円筒形ニッケル・水素二次電池を次のようにして組み立てた。

- 25 まず、上記した各正極と各負極を表9で示したように組み合わせ、両極間に親水化ポリオレフィン製不織布のセパレータを挟んでシート積層体とし、これを負極が外側となるように巻回して第5図で示した電極群Aを製造した。

各電極群Aにおける下端部1Aをニッケル製の集電板12aに圧接したのち20箇所を点溶接して両者を一体化した。

5 ついで、電極群Aを集電板12aを下にして電池缶5の中に挿入して缶底に集電板12aを接触させたのち、電極群Aの空孔4から上部溶接電極（図示しない）を挿入して集電板12aを加圧し、また電池缶5の外側には下部溶接電極（図示しない）を配置して前記電池缶5の缶底を上方に加圧し、両電極間に溶接電流を通電することにより、集電板12aを電池缶5の缶底に溶接した。そして電池缶5の中に7N-KOHと1N-LiOHを主体とする電解液を注液した。

10 更に電極群Aの上に同じNi製集電板12bを配置し、20箇所を点溶接し、更に集電板6bにNi製のリード13を溶接したのち封口板6にも溶接した。そして、ガスケット7を介して封口板6を電池缶5の上部開口に嵌め込み、全体に加締め加工を行って電池を組み立てた。

表 9

	電極群Aにおける正極、 負極の組み合わせ	
	正極の種類	負極の種類
電池 D ₁₆	正極 II	負極 a
電池 D ₁₇	正極 II	負極 b
電池 D ₁₈	正極 II	負極 c
電池 D ₁₉	正極 II	負極 d
電池 D ₂₀	正極 I	負極 e
電池 D ₂₁	正極 II	負極 e
電池 D ₂₂	正極 I	負極 a
電池 D ₂₃	正極 I	負極 b
電池 D ₂₄	正極 I	負極 c
電池 D ₂₅	正極 I	負極 d

(4) 電池の特性

以上の各電池につき、下記の仕様で電池特性を調査した。

(i) 室温下において1時間率で1.2時間の充電を行い、30分の休止後に、
- 10℃の温度下において1時間率の1倍の電流で放電を実施し、

5 (ii) 室温下において1時間率で1.2時間の充電を行い、30分の休止後に、
- 10℃の温度下において1時間率の3倍の電流で放電を実施し、

(iii) 室温下において1時間率で1.2時間の充電を行い、30分の休止後に、
- 10℃の温度下において1時間率の5倍の電流で放電を実施し、

(iv) 室温下において1時間率で1.2時間の充電を行い、30分の休止後に、
10 - 10℃の温度下において1時間率の10倍の電流で放電を実施し、
それぞれの場合、電池の作動電圧が1000mVに達するまでの放電容量を測定した。

なお、(i)～(iv)の各場合の充放電後には、1時間率の1倍の電流で電池電圧が1000mVになるまでの放電を行い、充電前の残存容量に揃えた。

15 以上の結果を、放電率と放電容量との関係として第13図に示した。

第13図から次のことが明らかである。

(1) 正極合剤が担持されている部分の面積が $30\text{ cm}^2/\text{Ah}$ である正極IIと、
水素吸蔵合金粉末が酸またはアルカリで処理されている負極a, b, c, dとを
組み合わせた電池 $D_{16}\sim D_{19}$ は、いずれも、上記2つの要件のいずれかまたは全
20 てを欠いている電池 $D_{20}\sim D_{25}$ に比べて、-10℃という低温下においても大電
流放電が実現されている。

とくに、従来のニッケル・水素二次電池に相当する電池 D_{20} に比べると、低温下における放電特性が著しく向上している。

(2) 電池 D_{17} , D_{19} と電池 D_{16} , D_{18} を対比して明らかなように、前者の
25 方が低温下における放電特性は優れている。これは、水素吸蔵合金粉末の表面処理時に配合した Er_2O_3 の効果を明瞭に示す事実である。

このように、表面処理を施した水素吸蔵合金を用いた電池IIIは、従来のニッ

ケル・水素二次電池では実現できなかった大電流放電が可能である。とくに、低温下でも大電流放電が可能な電池になっている。

したがって、この電池は、常温下は勿論のこと低温下でも使用可能な電動工具や電気自動車などの駆動電源としてその工業的価値は大である。

5

産業上の利用分野

本発明のニッケル・水素二次電池は、高容量であり、しかも従来のニッケル・水素二次電池では実現できなかったような大電流放電が可能であり、また大電流放電時のサイクル寿命特性も向上しており、更には急速充電時における電池内圧の上昇も抑制されており、また低温下にあっても大電流放電が可能である。したがって、本発明の電池は、各種の電動工具、電動アシスト自転車、電気自動車などの駆動電源として有用である。

10

請 求 の 範 囲

1. 下記から成るニッケル・水素二次電池：

ニッケル化合物を主体とする正極合剤が集電体シートに担持されている正極と、

- 5 水素吸蔵合金を主体とし、かつ結着剤と導電材を含有する負極合剤が集電体シートに担持されている負極とを、セパレータを介して交互に積層または巻回してなる構造の電極群が電池缶の中に電解液と一緒に収容され、前記電極缶の開口部は正極端子を備えた封口板で密閉されている、そして、

前記結着剤には少なくともカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテッ

- 10 クスが含まれ、かつ前記導電材には金属フレークまたは金属短繊維が含まれている。

2. 請求項1のニッケル・水素二次電池において、前記金属フレークがニッケルフレークであり、前記金属短繊維がニッケル短繊維である。

3. 請求項1のニッケル・水素二次電池において、前記カルボキシ変性スチレン
15 ブタジエン共重合体の含有量が、水素吸蔵合金100重量部に対して0.1～5重量部である。

4. 請求項1のニッケル・水素二次電池において、前記金属フレークまたは金属短繊維の含有量が、水素吸蔵合金100重量部に対して0.05～5.0重量部である。

- 20 5. 請求項1のニッケル・水素二次電池において、前記水素吸蔵合金が、その表面を酸またはアルカリで処理したものである。

6. 請求項5のニッケル・水素二次電池において、前記水素吸蔵合金の表面の少なくとも一部には希土類元素化合物が付着している。

7. 請求項6のニッケル・水素二次電池において、前記希土類元素化合物がEr
25 $\text{}_2\text{O}_3$ である。

8. 下記から成るニッケル・水素二次電池：

ニッケル化合物を主体とする正極合剤が集電体シートに担持されている正極と、

水素吸蔵合金を主体とし、かつ結着剤と導電材を含有する負極合剤が集電体シートに担持されている負極とを、セパレータを介して交互に積層または巻回してなる構造の電極群が電池缶の中に電解液と一緒に収容され、前記電極缶の開口部は正極端子を備えた封口板で密閉されている、

- 5 少なくとも前記負極の集電体シートの端部が、そこに溶接して配設された集電板を介して前記電池缶と電氣的に導通している、そして、

前記結着剤には少なくともカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックスが含まれ、かつ前記導電材には金属フレークまたは金属短繊維が含まれている。

- 10 9. 請求項8のニッケル・水素二次電池において、前記金属フレークがニッケルフレークであり、前記金属短繊維がニッケル短繊維である。

10. 請求項8のニッケル・水素二次電池において、前記カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体の含有量が、水素吸蔵合金100重量部に対して0.1～5重量部である。

- 15 11. 請求項8のニッケル・水素二次電池において、前記金属フレークまたは金属短繊維の含有量が、水素吸蔵合金100重量部に対して0.05～5.0重量部である。

12. 請求項8のニッケル・水素二次電池において、前記電極群を形成する正極の正極合剤が担持されている部分の面積は、電池の理論容量（単位：Ah）当り

- 20 30 cm²以上の面積になっている。

13. 請求項8のニッケル・水素二次電池において、前記負極の集電体シートが、端部に無開口部を有するメタルパンチングシートであり、かつ前記無開口部に前記集電板が溶接されている。

- 25 14. 請求項5～13のニッケル・水素二次電池において、前記水素吸蔵合金が、その表面を酸またはアルカリで処理したものである。

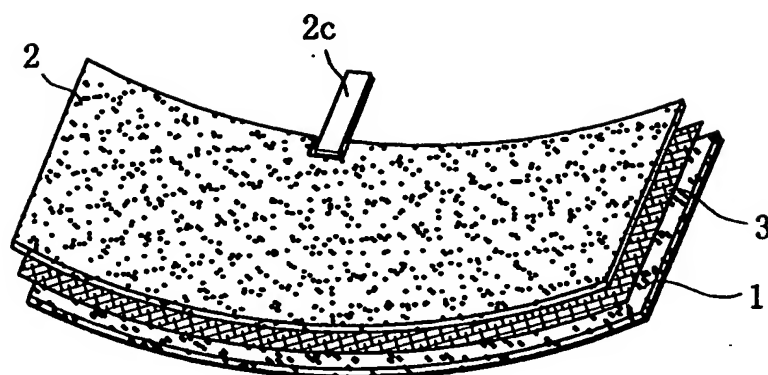
15. 請求項14のニッケル・水素二次電池において、前記水素吸蔵合金の表面の少なくとも一部には希土類元素化合物が付着している。

16. 請求項15のニッケル・水素二次電池において、前記希土類元素化合物が Er_2O_3 である。

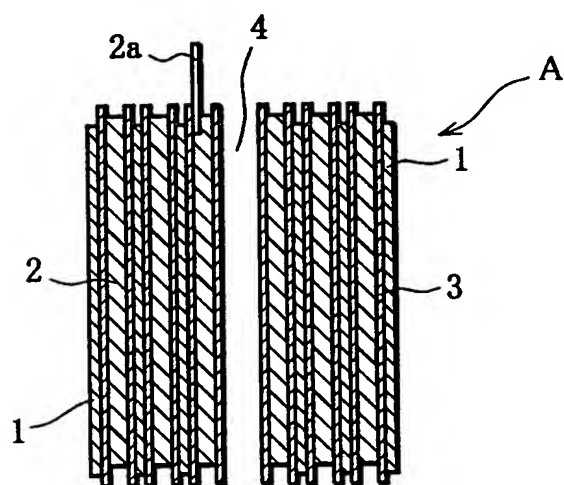
17. 請求項8のニッケル・水素二次電池において、前記負極合剤が、水素吸蔵合金100重量部に対し、ブタジエン結合含量が30～50重量%で、トルエン
- 5 不溶分を60重量%以上含有するカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス0.1～5.0重量部、ニッケルフレークまたはニッケル短繊維0.05～5.0重量部、およびカーボンブラック0.05～5.0重量部を含む混練物の乾燥体である。

1/8

第 1 図

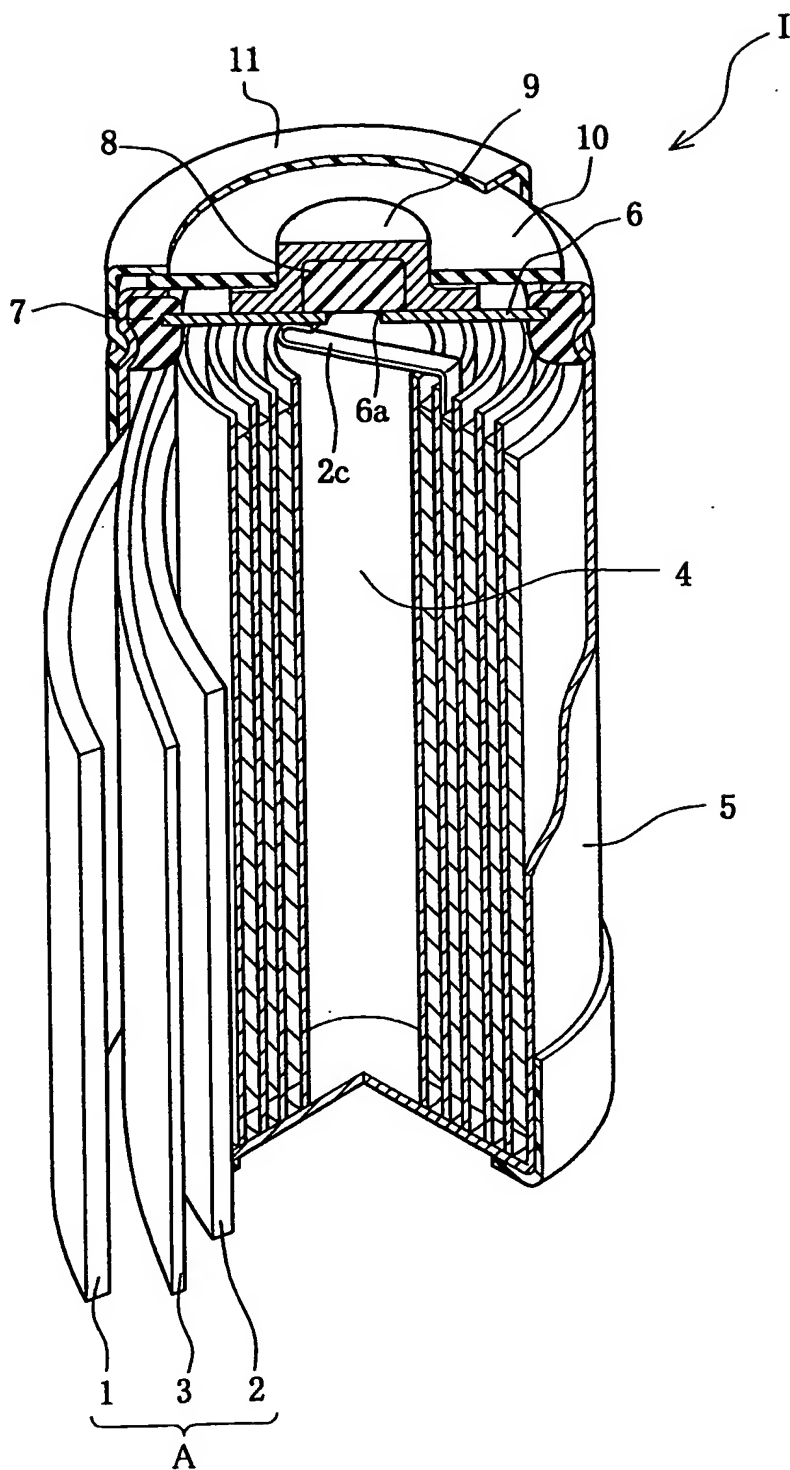


第 2 図



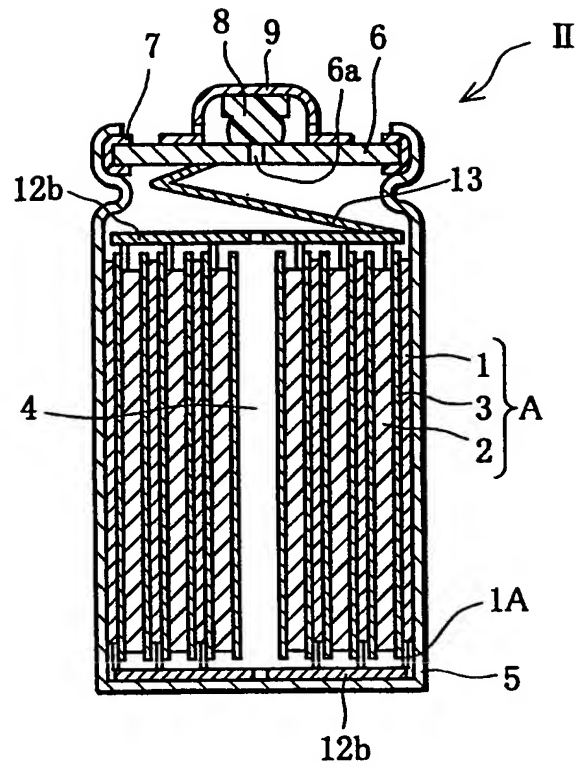
2/8

第 3 図

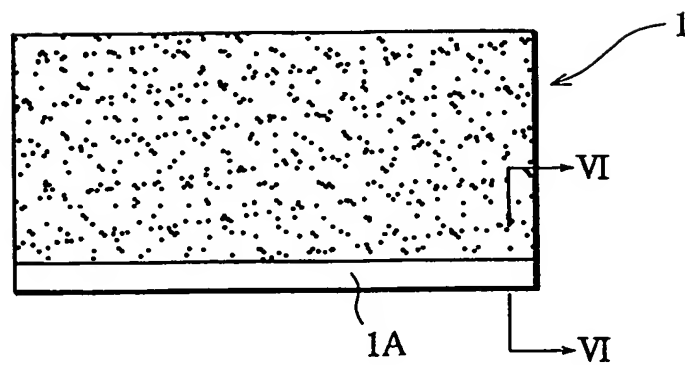


3/8

第 4 図

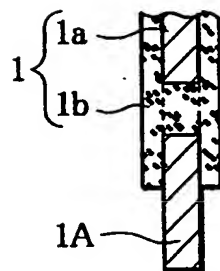


第 5 図

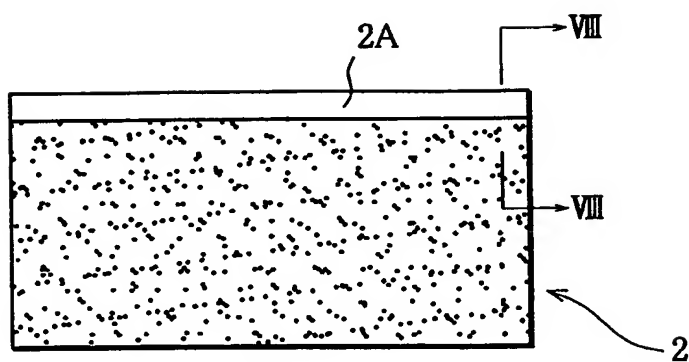


4/8

第 6 図

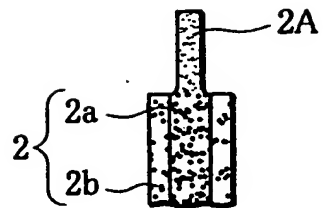


第 7 図

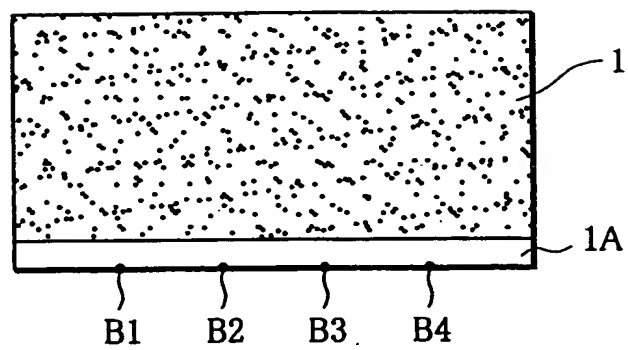


5/8

第 8 図

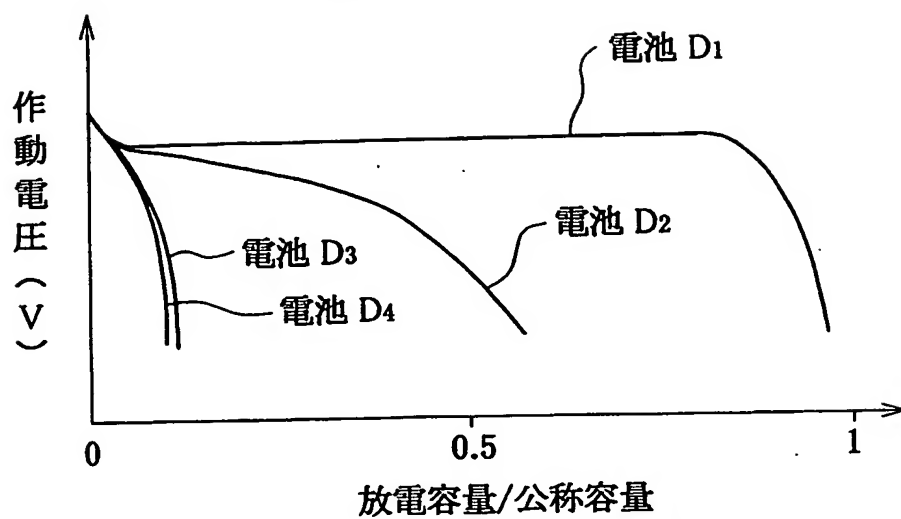


第 9 図

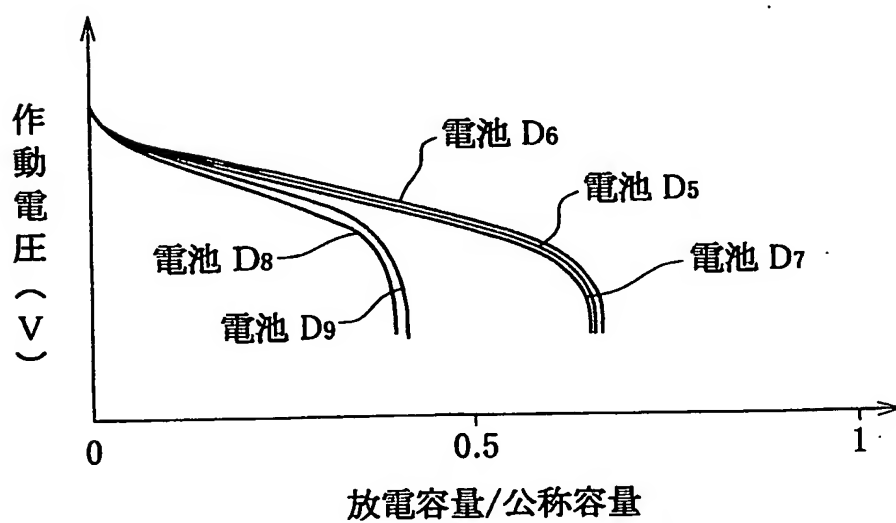


6/8

第 10 図

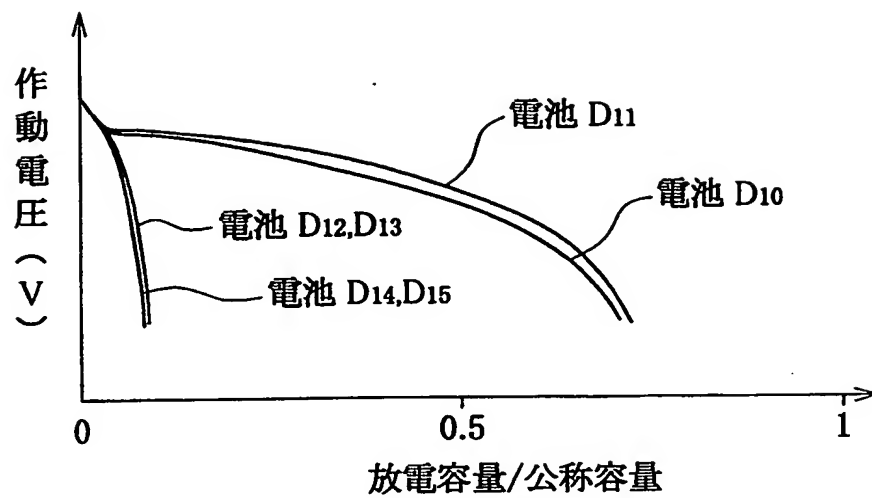


第 11 図



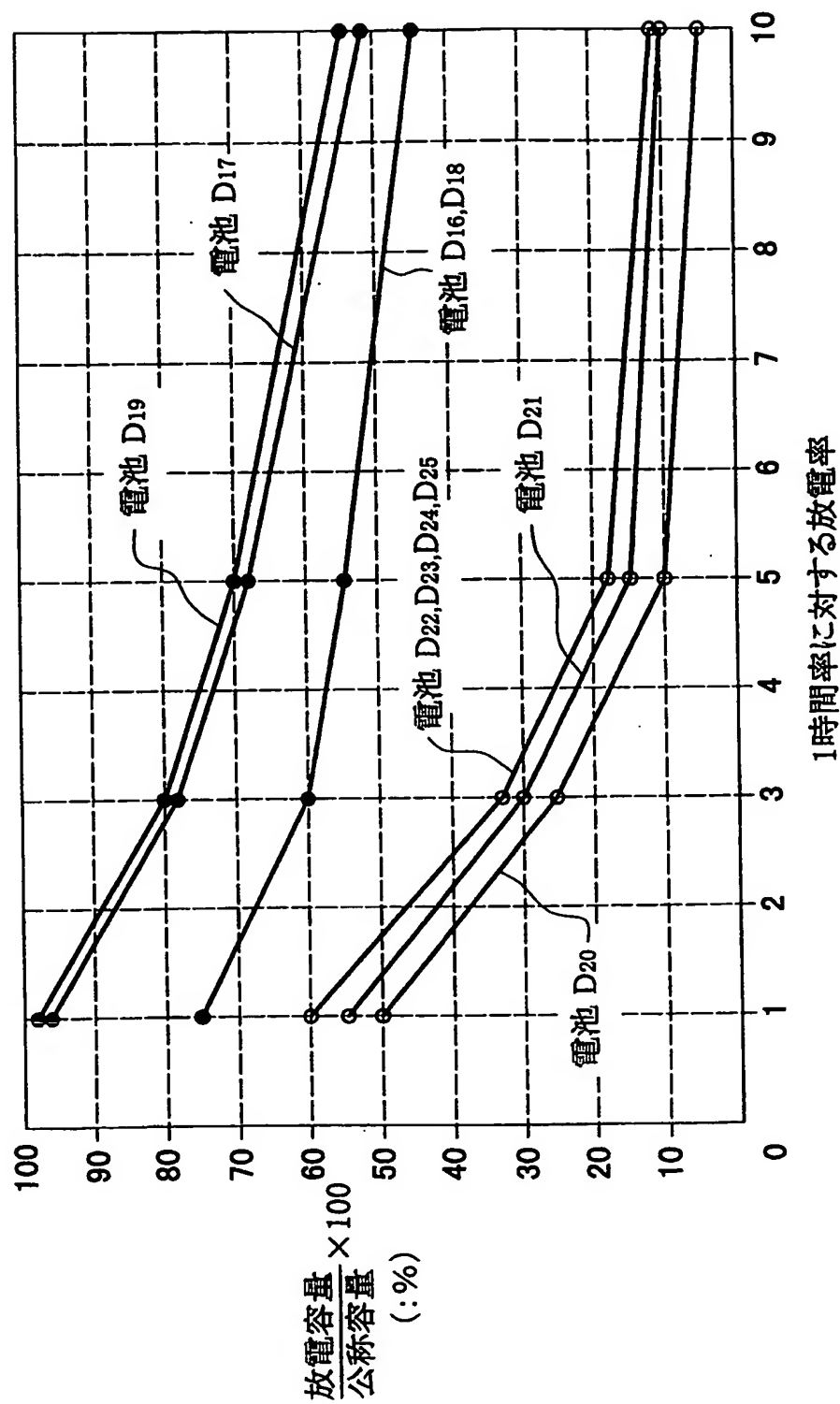
7/8

第 12 図



8/8

第13図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01M4/62, 4/24, 4/38, 10/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M4/62, 4/24, 4/38, 10/24-10/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-320604, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12. 12. 97), Claim 1 ; Par. Nos. [0004], [0007] (Family: none)	1-17
Y	JP, 4-262367, A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 17 September, 1992 (17. 09. 92), Claims (Family: none)	1-17
Y	JP, 6-310132, A (Daido Steel Co., Ltd.), 4 November, 1994 (04. 11. 94), Claim 2 ; Par. No. [0013] (Family: none)	1-17
Y	JP, 5-225975, A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 3 September, 1993 (03. 09. 93), Claim 1 ; Par. Nos. [0005], [0007] (Family: none)	5, 14
Y	JP, 4-34849, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 5 February, 1992 (05. 02. 92), Examples	5, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 31 August, 1999 (31. 08. 99)

 Date of mailing of the international search report
 14 September, 1999 (14. 09. 99)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02998

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-7588, A (Yuasa Corp.), 10 January, 1997 (10. 01. 97), Claims ; Par. Nos. [0003], [0004] (Family: none)	5-7, 14-16
Y	JP, 8-321302, A (Yuasa Corp.), 3 December, 1996 (03. 12. 96), Claims ; Par. Nos. [0012] to [0015] (Family: none)	6, 7, 15, 16
Y	JP, 10-125332, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 15 May, 1998 (15. 05. 98), Par. Nos. [0018] to [0020] ; Figs. 2, 4 & EP, 840387, A1 & CN, 1180938, A	8-17
Y	JP, 5-242907, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 September, 1993 (21. 09. 93), Par. No. [0008] ; Fig. 3 (Family: none)	8-17
Y	JP, 61-99278, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 May, 1986 (17. 05. 86), Examples ; Fig. 1 & FR, 2569059, A1 & US, 4636445, A & GB, 2162994, B2 & DE, 3444998, C2	8-17
Y	JP, 3-184275, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 August, 1991 (12. 08. 91), Example 1 ; Figs. 1 to 4 & US, 4977043, A & EP, 432342, B1 & DE, 69022825, C0	8-17

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/02998

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ H01M4/62, 4/24, 4/38, 10/28		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ H01M4/62, 4/24, 4/38, 10/24-10/30		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996		
日本国公開実用新案公報 1971-1999		
日本国登録実用新案公報 1994-1999		
日本国実用新案登録公報 1996-1999		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-320604, A (日本合成ゴム株式会社), 12.12月. 1997 (12.12.97), 請求項1, 段落 【0004】、【0007】 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 4-262367, A (古河電池株式会社), 17.9月. 1992 (17.09.92), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 6-310132, A (大同特殊鋼株式会社), 4.11 月. 1994 (04.11.94), 請求項2, 段落【0013】 (ファミリーなし)	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
31.08.99	14.09.99	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4X 7141
日本国特許庁 (ISA/JP)	酒井美知子 印	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3477
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 5-225975, A (古河電池株式会社), 3. 9月. 1993 (03. 09. 93), 請求項1, 段落【0005】 , 【0007】 (ファミリーなし)	5, 14
Y	J P, 4-34849, A (松下電器産業株式会社), 5. 2月. 1992 (05. 02. 92), 実施例	5, 14
Y	J P, 9-7588, A (株式会社ユアサコーポレーション), 10. 1月. 1997 (10. 01. 97), 特許請求の範囲, 【0003】 - 【0004】 (ファミリーなし)	5-7, 14-16
Y	J P, 8-321302, A (株式会社ユアサコーポレーショ ン), 3. 12月. 1996 (03. 12. 96), 特許請求の範 囲, 段落【0012】 - 【0015】 (ファミリーなし)	6, 7, 15, 16
Y	J P, 10-125332, A (日本電池株式会社), 15. 5月. 1998 (15. 05. 98), 段落【0018】 - 【0020】 , 第2, 4図 &EP, 840387, A1&CN, 1180938, A	8-17
Y	J P, 5-242907, A (松下電器産業株式会社), 21. 9 月. 1993 (21. 09. 93), 段落【0008】 , 第3図 (ファミリーなし)	8-17
Y	J P, 61-99278. A (三洋電機株式会社), 17. 5月. 1986 (17. 05. 86), 実施例, 第1図&FR, 2569 059, A1&US, 4636445, A&GB, 216299 4, B2&DE, 3444998, C2	8-17
Y	J P, 3-184275, A (松下電器産業株式会社), 12. 8 月. 1991 (12. 08. 91), 実施例1, 第1-4図 &US, 4977043, A&EP, 432342, B1&DE, 69022825, C0	8-17